

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-252883

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
	27/20		27/20	Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	
	2/325		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z
	29/00		3/20	1 1 7 A
審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-86334

(22) 出願日 平成7年(1995)3月16日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 福田 敏生

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 カバーフィルム

(57) 【要約】

【目的】 熱転写記録方式やインクジェット記録方式等により形成した画像の保存性、特に耐光退色性を、画像の白色度等の画像品位を低下させることなく向上させる。

【構成】 画像上に形成する透明フィルムを、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とから形成する。画像上にこの透明フィルムを形成するため、画像上に接着するカバーフィルムあるいはインクリボン、それらの基材1上にこの透明フィルム層2を形成したものとする。また、インクジェット用コート液はこの無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有する分散液とする。



10

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有する透明フィルムを画像上に形成することを特徴とする画像の保護方法。

【請求項2】 無機顔料の熱可塑性樹脂に対する割合が、1～20重量%である請求項1記載の画像の保護方法。

【請求項3】 基材と透明フィルム層とが積層された画像保護用カバーフィルムにおいて、該透明フィルム層が、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とするカバーフィルム。

【請求項4】 透明フィルム層中、無機フィラーの熱可塑性樹脂に対する割合が、1～20重量%である請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項5】 基材がカバーフィルムから剥離容易に形成されており、画像上にカバーフィルムが接着された後、カバーフィルムから基材が剥離除去される請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項6】 画像上にカバーフィルムが接着された後、基材と透明フィルム層とが一体となって画像を保護する請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項7】 基材の一方の面上に蛍光増白剤含有層が設けられており、その蛍光増白剤含有層上に透明フィルム層が設けられている請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項8】 基材の一方の面上に蛍光増白剤含有層が設けられており、基材の他方の面上に透明フィルム層が設けられている請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項9】 透明フィルム層上に接着剤層が形成されている請求項3記載のカバーフィルム。

【請求項10】 基材と、その同一面上に別個に形成されたインク層と熱転写性透明フィルム層とを有するインクリボンにおいて、該熱転写性透明フィルム層が、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とするインクリボン。

【請求項11】 熱転写性透明フィルム層中、無機フィラーの熱可塑性樹脂に対する割合が、1～20重量%である請求項10記載のインクリボン。

【請求項12】 基材と熱転写性透明フィルム層との間に蛍光増白剤含有層が設けられている請求項10記載のインクリボン。

【請求項13】 熱転写性透明フィルム層上に接着剤層が形成されている請求項10記載のインクリボン。

【請求項14】 無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とするインクジェット用コート液。

【請求項15】 無機フィラーの熱可塑性樹脂に対する

割合が、1～20重量%である請求項14記載のインクジェット用コート液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱転写記録あるいはインクジェット記録により形成された画像の表面保護方法及びそのために使用するカバーフィルム、インクリボンあるいはインクジェット用コート液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より画像形成方法としては、熱転写記録方式が広く行われており、特に近年では、昇華性あるいは熱拡散性染料を使用して印画紙に染料画像を形成する昇華型熱転写方式が、連続的な階調のフルカラー画像を形成できることから、カラービデオ画像やパソコン等の画面に表示された画像をハードコピーする方法として注目されている。しかしながら、この方式で形成された画像は、銀塩写真に比して耐皮脂性や耐光退色性が低いという問題がある。そこで、熱転写記録により形成した画像に対し、その表面保護、光退色の防止、耐皮脂性の付与等のために、透明フィルムをラミネートすることがなされている。

【0003】透明フィルムのラミネート方法としては、ポリエステルフィルム等の光透過性フィルムに接着剤層を設けたカバーフィルムを、印画紙に形成した画像上に接着することがなされている。また、そのようなカバーフィルムに有機系紫外線吸収剤を添加して画像の光退色を防止することが提案されている。

【0004】また、画像形成方法としては、熱転写記録方式とならんでインクジェット記録方式も一般に広く普及している。インクジェット記録方式は、電界、熱又は圧力等を駆動源として液状のインクをノズルから印画紙に向けて吐出させることにより画像を形成するものである。ここで、インクに用いられる染料としては、主として水溶性の直接染料や酸性染料が用いられる。また印画紙には、これらの染料と親和性の高い水溶性高分子、有機もしくは無機材料が使用され、さらに、染料浸透性を制御する補助物質が使用される。

【0005】このインクジェット記録方式において、画像を形成する染料は、直接染料の染料理論に代表されるように、ファンデルワールス力あるいは水素結合により印画紙の染料受容層中に保持される。また、インクジェット記録方式で使用する染料のうち酸性染料は一般に分子量が小さく、水溶性が大きい。

【0006】そのため、インクジェット記録方式により形成した画像は、その表面に水が付着すると染料が流れ出すという耐水性の問題を有している。また、耐光退色性も低いという問題がある。

【0007】そこで、インクジェット記録方式により形成した画像に対しても、上述の熱転写記録方式により形成した画像の保護と同様に、印画紙に形成した画像上に

10

20

30

40

50

カバーフィルムをラミネートすることがなされており、また、光退色を防止するためにそのようなカバーフィルムに有機系紫外線吸収剤を添加することがなされている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、画像上にラミネートするカバーフィルムに、画像の光退色防止のために有機系紫外線吸収剤を含有させると、そのような紫外線吸収剤はカバーフィルムを構成する樹脂成分との相溶性が低いために、時間の経過に伴ってカバーフィルム表面に析出し、画像品位を低下させるという問題がある。また、有機系紫外線吸収剤のうち、ベンゾトリアゾール系吸収剤を含有させると、それ自体が黄色味を帯びているために画像も黄色味を帯びるので、画像品位が低下するという問題がある。

【0009】一方、画像が形成される印画紙には、白色度を向上させるために蛍光増白剤が添加されることがある。この蛍光増白剤は、紫外線を吸収することにより青色の蛍光を発生し、それにより印画紙本来の黄色味を打ち消して白色度を高めるものである。しかしながら、そのような印画紙に形成された画像を保護するために、その画像上に紫外線吸収剤を含有させたカバーフィルムをラミネートし、蛍光増白剤と紫外線吸収剤とが同一層内あるいは隣接する層内に存在することとなった場合、蛍光増白剤の効果が低減あるいは消失して所期の白色度が得られなくなるという問題があり、さらには画像が黄色味を帯びることもある。

【0010】本発明はこのような従来技術の課題を解決しようとするものであり、熱転写記録方式やインクジェット記録方式等により形成した画像の保存性、特に耐光退色性を、画像品位を損なうことなくかつ蛍光増白剤の作用を低減させることなく、向上させることを目的としている。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、画像のカバーフィルムとして、特定の無機フィラーと熱可塑性樹脂から形成したものを使用することにより上記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】即ち、本発明は、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有する透明フィルムを画像上に形成することを特徴とする画像の保護方法を提供する。

【0013】また、この本発明の画像の保護方法の実施のために使用することができるカバーフィルムとして、基材とその上に形成された透明フィルム層とからなり、その透明フィルム層が、上記の透明フィルムからなるものを提供する。

【0014】また、本発明の画像の保護方法を熱転写記録時に実施できるようにするインクリボンとして、基材

と、その同一面上に別個に形成されたインク層と熱転写性透明フィルム層とからなるインクリボンにおいて、その熱転写性透明フィルム層が、上記の透明フィルムからなるものを提供する。

【0015】さらに、本発明の画像の保護方法をインクジェット記録に実施できるようにするコート液として、上記の透明フィルムと同様の成分を含有するインクジェット用コート液を提供する。

【0016】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。なお、同一符号は同一又は同等の構成要素を表している。

【0017】本発明の画像の保護方法においては、画像保護のために画像上に形成する透明フィルムの構成化合物として、特定の無機フィラーを使用する。この無機フィラーは、シリカ、タルク、マイカ等の無機顔料を紫外線遮断特性に優れた酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカを用いて被覆したものである。

【0018】ここで、酸化セリウムを被覆する不定形シリカは、酸化セリウムが有する人体への毒性に対して、安全性を確保するために設けられている。

【0019】以上のような無機顔料、酸化セリウム及び不定形シリカからなる無機フィラー全体としての大きさは、透明性の点から、径 $1\mu\text{m}$ 以下程度とすることが好ましい。また、その製造方法には特に制限はなく、市販品を使用することができる。

【0020】熱可塑性樹脂としては、従来より画像保護のために画像上にラミネートされていたカバーフィルムの構成樹脂と同様とすることができ、例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテートブチレート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等を使用することができる。

【0021】熱可塑性樹脂と無機フィラーとの割合については、通常、無機フィラーを熱可塑性樹脂の1~20重量%とすることが好ましく、3~10重量%とすることがより好ましい。無機フィラーの割合が少な過ぎると無機フィラーの添加効果が十分に現われず、また多過ぎると透明性が損なわれる。

【0022】また、透明フィルムには、必要に応じて、無機フィラーの分散性を向上させるために界面活性剤を含有させることができ、さらに各種添加剤、例えば、酸化防止剤、HALS（ヒンダードアミン光安定剤）、帯電防止剤等を含有させることができる。

【0023】透明フィルムの厚さは、透明フィルムを形成する画像の用途、使用環境等に応じて適宜定めることができるが、一般には $5\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5\sim 10\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0024】このような透明フィルムを形成する方法には特に制限はなく、上述の無機フィラー、熱可塑性樹脂及び必要に応じて配合するその他の成分をトルエン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等の溶媒に

分散させて分散液を調製し、その分散液を画像上に任意の方法により塗布、乾燥すればよい。また、予め、上述の無機フィラーと熱可塑性樹脂からなる透明フィルム層を基材上に形成したカバーフィルムを形成しておき、このカバーフィルムの透明フィルム層を画像上に接着させてもよく、インクリボンの基材上にこの透明フィルムを熱転写性に形成しておき、インクリボンを用いて熱転写記録を行う際に、形成した画像に透明フィルムをラミネートできるようにしてもよい。また、透明フィルムを形成する分散液の濃度等を適宜調整することにより、その分散液をインクジェット記録装置のインクカートリッジから吐出できるようにしてもよい。本発明は、これらのカバーフィルムやインクリボンやインクジェット記録用に調製した分散液（即ち、インクジェット用コート液）も包含する。以下、これらについて説明する。

【0025】図1は、本発明のカバーフィルムの基本的な態様の断面図である。同図のカバーフィルム10は、基材1上に上述の無機フィラーと熱可塑性樹脂からなる透明フィルム層2を有している。本発明においては、このような透明フィルム層2を画像上に接着させて画像の保護フィルムとするにあたり、基材1を剥離除去し、透明フィルム層2のみが画像上に残存するようにしてもよく、あるいは透明フィルム層2と基材1とが剥離することなく両者が一体として画像をラミネートするようにしてもよい。

【0026】ここで、透明フィルム層2は、本発明の画像の保護方法について説明したように、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とから形成する。それらの割合については、通常、無機フィラーの熱可塑性樹脂に対する割合を1～20重量%、特に3～10重量%とすることが好ましい。また、透明フィルム層2には、必要に応じて種々の添加剤を配合してもよい。透明フィルム層2の厚さは、一般には5 $\mu$ m以上とすることが好ましく、5～10 $\mu$ mとすることがより好ましい。

【0027】一方、基材1は、透明フィルム層2が基材1から剥離して画像の保護フィルムとなるようにする場合には、特に制限はなく、透明でもよく不透明でもよい。例えば、耐熱性を有するポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等を使用することができる。

【0028】この場合、基材1と透明フィルム層2とが容易に剥離するように、基材1の透明フィルム層側の面にシリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、脂肪酸エステル等を用いて剥離処理を施したものを使用することができる。また、基材1と透明フィルム層2との間にアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等からなる剥離層を設けてもよい。

【0029】また、透明フィルム層2と基材1とを剥離させることなくカバーフィルム10全体を画像上に接着させる場合には、基材1としては、画像を透視できるよ

うに光透過性のものを使用する。この場合、光透過性の程度は適宜定めることができ、半透明でもよい。このような光透過性の基材の構成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアミドフィルム等を使用することができる。なかでも、耐熱性、耐擦過性、透明性、コスト等のバランスの点から、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムを好ましく使用することができる。

【0030】基材1の表面平滑性については、その基材1が透明フィルム層2と剥離して用いられる場合も透明フィルム層2と共に画像上に接着される場合にも、特に制限はない。平滑でも、マット状でもよく、任意の柄を有するものでもよい。

【0031】また、基材1の厚みについても特に制限はないが、一般には25～100 $\mu$ m程度とすることが好ましい。

【0032】図2は、以上のような図1のカバーフィルムの透明フィルム層2上に接着剤層3を設けた本発明のカバーフィルム11の断面図である。このように、本発明のカバーフィルムには、透明フィルム層2の画像上への接着性を向上させるために、接着剤層3を設けることができる。このような接着剤層3は、画像上へ透明フィルム層3を接着させるにあたり、透明フィルム層2と基材1とを剥離する場合にも、両者を一体として画像上に接着する場合にも設けることができる。

【0033】接着剤層3は、加熱圧着条件下で接着性を示す公知の接着剤や熱可塑性樹脂を適宜使用して形成ことができ、例えば、エチルセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂等を使用することができる。また、接着剤層3の厚さは、透明フィルム層2を接着する画像の用途、接着剤の種類等に応じて適宜定めることができるが、一般には10 $\mu$ m以上とすることが好ましい。

【0034】図3は、図1のカバーフィルムの基材1と透明フィルム層2との間に蛍光増白剤含有層4を設けた本発明のカバーフィルム12の断面図である。このように画像の白色度を向上させるため、本発明のカバーフィルム12には蛍光増白剤含有層4を設けることができる。

【0035】蛍光増白剤含有層4は、公知の蛍光増白剤とバインダー樹脂とから形成することができる。例えば、蛍光増白剤としては、スチルベン系、クマリン系、オキサゾール系、ピラゾリン系、イミダゾール系、トリアゾール系、ピリジン系等の蛍光増白剤を使用することができる。また、バインダー樹脂としては、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル等を使用することができる。蛍光増白剤とバインダー樹脂との割合は、保

護すべき画像の用途、蛍光増白剤やバインダー樹脂の種類等に応じて適宜定めることができるが、通常、蛍光増白剤をバインダー樹脂の0.1重量%以上とすることが好ましい。また、蛍光増白剤含有層4の厚さは、3~10 $\mu$ m程度とすることが好ましい。

【0036】なお、図3のようにカバーフィルム12に蛍光増白剤含有層4を設ける場合においても、このカバーフィルム12の透明フィルム層2を画像に接着させて画像を保護するに際しては、基材1を剥離除去するようにしてもよく、あるいは基材を剥離除去することなく、基材1を画像上に残存させて画像を保護するようにしてもよい。

【0037】また、図4に示したカバーフィルム13のように、基材1と透明フィルム層2との間に蛍光増白剤含有層4を設けるにあたり、さらにその透明フィルム層2の上に、前述と同様の接着剤層3を設けてもよい。

【0038】また、蛍光増白剤含有層をカバーフィルムに設ける態様としては、図5に示したカバーフィルム14のように、基材1の一方の面上に透明フィルム層2を配し、基材1の他方の面上に蛍光増白剤含有層4を配するようにしてもよい。さらに、この場合にも図6に示したカバーフィルム15のように、透明フィルム層2上に接着剤層3を設けてもよい。

【0039】この他、本発明のカバーフィルムには、必要に応じて、帯電防止層等を積層してもよい。

【0040】以上のような本発明のカバーフィルムは常法により製造することができる。例えば、分散機を用いて、無機フィラー、熱可塑性樹脂及び必要に応じて配合するその他の成分をトルエン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等の溶媒に分散させて分散液を調製し、その分散液を基材上に塗布し乾燥して透明フィルム層を形成し、さらにその上に必要に応じて接着剤層形成用の塗液を塗布し、乾燥すればよい。この場合、使用する分散機には特に制限はなく、ボールミル、ロールミル、サンドミル等種々の分散機を使用することができる。

【0041】次に、本発明のインクリボンについて説明する。図7は本発明のインクリボンの基本的な態様の断面図である。同図のインクリボン20は、基材21の同一面上にイエローY、マゼンタM、シアンCの各色のインク層22と熱転写性透明フィルム層23を有する熱転写記録用インクリボンである。

【0042】ここで基材21は従来の熱転写記録用インクリボンの基材あるいは前述の本発明のカバーフィルムの基材1と同様に構成することができる。

【0043】熱転写性透明フィルム層23は、前述の本発明のカバーフィルムの透明フィルム層2と同様に構成することができるが、特に、このインクリボンを用いてプリンターで熱転写記録を行う場合に、その画像形成に使用したプリンターのサーマルヘッドにより画像上への

透明フィルム層23の転写も容易に行えるようにするため、この透明フィルム層23は熱転写性とする。したがって、前述の本発明のカバーフィルムにおいて基材と透明フィルム層とを剥離可能に形成する場合と同様に、基材21の熱転写性透明フィルム層23側には剥離処理を施すか、あるいは基材21と熱転写性透明フィルム層23との間に離型層を設けることが好ましい。

【0044】各色のインク層22は、必要に応じて昇華型熱転写記録用あるいは熱溶解型熱転写記録用のいずれにも形成することができ、それぞれ従来のインク層と同様に構成することができる。例えば、昇華型熱転写記録用のインク層とする場合、このインク層22は、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等のビニル系樹脂、その他各種ウレタン樹脂等に昇華性あるいは熱拡散性染料を分散させたものから構成することができる。

【0045】なお、図7においては、インク層22として、イエローY、マゼンタM、シアンCの各色のインク層を面順次に形成した例を示したが、さらにブラック等のインク層を形成してもよく、任意の単一色のみのインク層を形成してもよい。

【0046】本発明のインクリボンにおいても、前述の本発明のカバーフィルムと同様に、必要に応じて、その熱転写性透明フィルム層23上に接着剤層24を設けることができ、例えば、図8、図10に示したような層構成とすることができる。また、図9、図10に示したように、基材21と熱転写性透明フィルム層23との間に蛍光増白剤含有層25を設けることができる。

【0047】さらに、本発明のインクリボンには、基材、熱転写性透明フィルム層、インク層の他に必要に応じて種々の層を設けることができる。例えば、熱転写時のインクリボンとサーマルヘッドとの融着を防止し、スムーズな走行性を確保するために、インク層と反対側の基材に耐熱滑性層を設けることができる。このような耐熱滑性層は、例えば酢酸セルロース、エポキシ樹脂等の高軟化点の樹脂から形成することができ、また、シリコーンオイル、ワックス、脂肪酸アミド等の滑剤をそのような樹脂層上に塗布あるいは樹脂層内に添加したり、また、フィラーを樹脂層内に添加することにより形成することができる。

【0048】また、昇華型熱転写記録を行う場合に、被転写体に染料受容層が形成されていなくても良好に画像を形成できるように、画像の転写に先立ってインクリボンから被転写体に染料受容層を転写する場合があるが、このような染料受容層の転写のために、インクリボンのインク層と同一面側に熱転写性の染料受容層を形成してもよい。このような染料受容層は、ポリエステル系樹

脂、セルロースエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の染着性のよい熱可塑性樹脂から形成することができる。

【0049】次に、本発明のインクジェット用コート液について説明する。このコート液は、前述の本発明の画像の保護方法において透明フィルムの形成のために使用する分散液と同様の成分からなり、このコート液に含有させる無機フィラーと熱可塑性樹脂との割合についても、無機フィラーを熱可塑性樹脂の1~20重量%とすることが好ましく、3~10重量%とすることがより好ましい。ただし、このコート液は、それをインクジェット用のインクカートリッジに充填することによりインクジェットプリンターで使用することができるように、その粘度を、イソプロピルアルコール、ジエチレングリコール等の溶媒を用いて適宜調整したものとする。この場合、一般に、粘度は15cps(25℃)程度以下とすることが好ましい。

#### 【0050】

【作用】本発明によれば、熱転写記録あるいはインクジェット記録等により形成した画像の表面に、無機顔料を酸化セリウムで被覆し、さらにその上を不定形シリカで被覆した無機フィラーと熱可塑性樹脂とを含有する透明フィルムを形成するので、従来の紫外線吸収剤を使用することなく、光退色を大きく抑制することが可能となる。また、この透明フィルムは、蛍光増白剤の作用を低減させることはない。したがって、本発明によれば、画像品位、特に画像の白色度を低下させることなく、画像の保存性を大きく向上させることが可能となる。

#### 【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【0052】実施例1

基材として、表面がシリコン樹脂で剥離処理されている、厚さ125μmのポリエステルフィルムを用意した。

【0053】一方、メチルエチルケトン80gに、熱可塑性樹脂として塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(デンカビニル#1000D、電気化学工業(株)製)20gを溶解し、さらに無機フィラーとして、タルクを酸化セリウムと不定形シリカで順次被覆したもの(セリガードT-2018、日本無機化学工業(株)製)0.2gを加え、サンドミル(KM-200、金田理化学工業(株)製)を用いて約1時間分散処理した。得られた分散液を乾燥厚が10μmとなるようにバーコーターを用いて前述の基材の剥離処理面に塗布し、乾燥して透明フィルム層を形成し、カバーフィルムを作製した。

#### 【0054】実施例2

実施例1を繰り返し、カバーフィルムを作製した。さらに、メチルエチルケトン40gとトルエン40gとの混合溶媒に、熱可塑性樹脂としてセルロースアセートブ

チレート樹脂(CAB500-5、コダック社製)20gを加えて溶解し、この溶液を上記カバーフィルムの透明フィルム層上に乾燥厚が10μmとなるように塗布し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

#### 【0055】実施例3

無機フィラーとして、シリカを酸化セリウムと不定形シリカで順次被覆したもの(セリガードS-2018、日本無機化学工業(株)製)を4g使用する以外は実施例1を繰り返し、カバーフィルムを作製した。

#### 【0056】実施例4

基材として、表面がウレタンエマルジョン等で易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例1を繰り返し、基材と透明フィルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。

#### 【0057】実施例5

基材として、表面がウレタンエマルジョン等で易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例2を繰り返し、接着剤層付きの基材と透明フィルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。

#### 【0058】実施例6

基材として、表面がウレタンエマルジョン等で易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例3を繰り返し、基材と透明フィルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。

#### 【0059】実施例7

基材として、ポリエチレンテレフタレート(厚さ6μm)を用意し、これにイエロー、マゼンタ、シアンの各色のインク層を面順次に形成し、ソニー(株)製のカラーリボンVPM-P100と同様のインクリボンを作製した。

【0060】一方、透明フィルム層を形成する分散液として、実施例1と同様の分散液を調製し、これを乾燥厚が5μmとなるように上記インクリボンの基材上に塗布し乾燥して透明フィルム層を有するインクリボンを作製した。

#### 【0061】実施例8

メチルエチルケトン40gとトルエン40gとの混合溶媒に、セルロースアセートブチレート樹脂(CAB551-0.2、コダック社製)20gを溶解し、さらに蛍光増白剤(UVITEX OB、チバガイギー(株)製)0.02gを加え、蛍光増白剤層形成用溶液を調製した。

【0062】得られた溶液を、実施例1と同様の剥離処理された厚さ125μmの基材に乾燥厚が5μmとなるようにバーコーターを用いて塗布し、乾燥して蛍光増白剤層を形成した。

【0063】次いで、この上に透明フィルム層を実施例1と同様にして形成し、蛍光増白剤層付きカバーフィルムを作製した。

#### 【0064】実施例9

実施例8と同様に蛍光増白剤層付きのカバーフィルムを作製し、さらにその透明フィルム層上に、接着剤層を実施例2と同様に形成し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

#### 【0065】評価

実施例の各カバーフィルムを接着させる画像として、次の画像サンプル1、画像サンプル2を用意した。

【0066】画像サンプル1：市販されているインクリボンと印画紙（VPM-P100ST、ソニー（株）製）とビデオプリンター（CVP-M3、ソニー（株）製）とを用いてイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の各単色のカラーパターンを印画したもの。

【0067】画像サンプル2：市販されているインクリボンと印画紙（UPC-3010、ソニー（株）製）とプリンター（UP-3000、ソニー（株）製）とを用いてイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の各単色のカラーパターンを印画したもの。

【0068】そして、これら画像サンプル1又は2の印画面と上記実施例1～6、8～9のカバーフィルムの透明フィルム層又は接着剤層とが合うように両者を重ね合わせ、加熱圧着ラミネート装置（（株）インターコスモス製）でローラー温度140℃、ローラー通過速度500mm/分で熱圧着処理した。室温まで放置放冷した後、実施例1～3、8～9のカバーフィルムについては、基材のポリエステルフィルムを剥離除去した。

【0069】また実施例7のインクリボンの評価をするために、このインクリボンをビデオプリンター（CVP-M3、ソニー（株）製）で使用し、印画紙（VPM-100ST、ソニー（株）製）に対してイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の各単色のカラーパターンを印画し、さらにこのインクリボンの透明フィルム層を各色の印画面の上にベタ印画することにより転写した。

【0070】このようにして印画面に透明フィルム層を接着させた画像サンプルについて、次のように(1) 光退色試験及び(2) 画像白色度確認試験を行った。これらの結果を表1に示す。

【0071】(1) 光退色試験：キセノンアークフェードメーター（スガ試験機（株）製）を用いて90000kJ/m<sup>2</sup>のエネルギーを照射し、この場合、画像サンプル1又は画像サンプル2のイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の各色の部分の光学濃度を照射前後で測定し、次式にしたがって、照射後の濃度残存率を求めた。

#### 【0072】

##### 【数1】

$$\text{濃度残存率}(\%) = \frac{\text{照射後の濃度}}{\text{照射前の濃度}} \times 100$$

#### (2) 画像白色度確認試験

画像サンプル1にカバーフィルムを接着させたことによ

る画像サンプル1の色の変化を目視観察し、次の基準により4段階に評価した。

#### 【0073】〔品位確認試験評価基準〕

◎：白色度が増加した場合

○：カバーフィルムの接着の前後で白色度が変わらない場合

△：カバーフィルムの接着後に少し黄色味がつくか、あるいは白くかすんだ場合

×：カバーフィルムの接着後に相当に黄色味がついた場合

#### 比較例1

画像サンプル1又は画像サンプル2の表面に透明フィルムを設けることなく上記と同様の光退色試験を行った。

#### 【0074】比較例2

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例1を繰り返し、カバーフィルムを作製した。

【0075】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1、画像サンプル2に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

#### 【0076】比較例3

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例2を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

【0077】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1、画像サンプル2に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

#### 【0078】比較例4

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例4を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

【0079】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1、画像サンプル2に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

#### 【0080】比較例5

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例6を繰り返し、基材と透明フィルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。

【0081】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1、画像サンプル2に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

#### 【0082】比較例6

メチルエチルケトン80gに塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（デンカビニル#1000D、電気化学工業（株）製）20gを溶解し、さらにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（シーソーブ704、シプロ化成（株）製）0.2gを加えて溶解した。得られた溶液を、乾燥厚10μmとなるように、剥離処理された厚さ125μmのポリエステルフィルムにバーコーターを用いて塗布し、乾燥して紫外線吸収剤含有透明フィルム層を形成

し、カバーフィルムを作製した。

【0083】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

【0084】比較例7

実施例8と同様にして剥離処理されたポリエステルフィルム上に蛍光増白剤層を形成し、その上に比較例6と同

様に、紫外線吸収剤含有透明フィルム層を形成し、カバーフィルムを作製した。

【0085】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル1に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

実施例	基材	蛍光	透明	画像サンプル1			画像サンプル2			画像 白色度	
		増白剤	フィルム層	接着	濃度残存率(%)			濃度残存率(%)			
		含有層	フィルム層	剤層	Y	M	C	Y	M		C
1	剥離	—	(*1)	—	82.1	95.0	70.4	78.1	84.3	76.4	○
2	剥離	—	(*1)	CAB	82.7	95.6	72.0	79.7	85.1	77.8	○
3	剥離	—	(*2)	—	93.1	98.6	91.0	83.7	92.5	96.5	△
4	接着	—	(*1)	—	83.3	96.1	71.6	79.4	84.7	75.9	○
5	接着	—	(*1)	CAB	83.5	96.5	72.0	81.3	85.1	78.0	○
6	接着	—	(*2)	—	95.0	99.2	92.2	86.1	94.3	98.0	△
7	剥離	—	(*1)	—	86.7	97.4	75.7				○
8	剥離	有	(*1)	—	82.8	96.1	72.2				◎
9	剥離	有	(*1)	CAB	82.9	96.0	72.4				◎
比較例											
1	—	—	—	—	60.3	88.4	55.2	44.1	53.3	61.3	—
2	剥離	—	—	—	63.3	90.4	58.3	50.1	57.7	65.4	○
3	剥離	—	—	CAB	64.0	90.5	58.5	52.6	59.8	67.2	○
4	接着	—	—	—	66.2	92.7	60.8	55.4	61.6	68.6	○
5	接着	—	—	—	67.1	93.0	61.4	56.8	63.0	69.7	○
6	剥離	—	(*3)	—	85.9	97.3	74.5				×
7	剥離	有	(*3)	—	86.2	97.6	75.3				△

(表注)

(\*1): 無機フィラー: セリガードT-2018、日本無機化学工業(株)製

(\*2): 無機フィラー: セリガードS-2018、日本無機化学工業(株)製

(\*3): 紫外線吸収剤: シーソーブ704、シプロ化成(株)製

CAB: セルロースアセテートブチレート樹脂

表1の結果から、本発明の実施例によれば、画像の光退色性を大きく抑制でき、かつ画像の白色度も大きく向上するか又は損なわれないことがわかる。またこの場合、無機フィラーを比較的多く含有させた実施例3、6では画像の白色度が影響を受けていることから、透明フィルム層中、無機フィラーは熱可塑性樹脂の20重量%以下とすることが好ましいことがわかる。

【0087】これに対して、比較例で紫外線吸収剤を含有させない場合(比較例1~5)には、白色度は損なわれないが光退色が著しく大きく、比較例で紫外線吸収剤を含有させた場合(比較例6、7)では、光退色は抑

制されるが、白色度が損なわれることがわかる。

【0088】実施例10

基材として、実施例1と同様の、表面が剥離処理されている、厚さ125 $\mu$ mのポリエステルフィルムを用意した。

【0089】一方、透明フィルム層を形成する分散液を調製するために、まずエチルアルコール80gに熱可塑性樹脂としてポリビニルブチラル樹脂(エスレックBL-S、積水化学工業(株)製)20gを溶解し、次いで無機フィラー(セリガードT-2018、日本無機化学工業(株)製)0.2gを加え、サンドミル(KM-200、金田理化学工業(株)製)を用いて約1時間分散処理した。得られた分散液を乾燥厚が10 $\mu$ mとなるようにバーコーターを用いて前述の基材の剥離処理面に塗布し、乾燥して透明フィルム層を形成し、カバーフィルムを作製した。

【0090】実施例11

実施例10を繰り返して、カバーフィルムを作製した。さらに、エチルアルコール80gに、熱可塑性樹脂として

エチルセルロース樹脂 (N-14, HERCULES社製) 20 gを加えて溶解し、この溶液を上記カーバフィルムの透明フィルム層上に乾燥厚が10  $\mu$ mとなるように塗布し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

#### 【0091】実施例12

透明フィルム層を形成する分散液を、まずエチルアルコール80 gにポリビニルアセタール樹脂 (エスレックKS-1、積水化学工業(株)製) 20 gを溶解し、次いで無機フィラーとして、無機フィラー (セリガードS-2018、日本無機化学工業(株)製) 4 gを分散させて調製する以外は実施例10を繰り返し、カバーフィルムを作製した。

#### 【0092】実施例13

基材として、表面が易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例10を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを得た。

#### 【0093】実施例14

基材として、表面が易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例11を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを得た。

#### 【0094】実施例15

基材として、表面が易接着処理されているポリエステルフィルムを使用する以外は実施例12を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを得た。

#### 【0095】実施例16

メチルエチルケトン40 gとトルエン40 gとの混合溶媒に、セルロースアセテートブチレート樹脂 (CAB551-0.2、コダック社製) 20 gを溶解し、さらに蛍光増白剤 (UVITEX OB、チバガイギー(株)製) 0.02 gを加え、蛍光増白剤層形成用溶液を調製した。

【0096】得られた溶液を、実施例10と同様の剥離処理された厚さ125  $\mu$ mの基材に乾燥厚が5  $\mu$ mとなるようにバーコーターを用いて塗布し、乾燥して蛍光増白剤層を形成した。

【0097】次いで、この上に透明フィルム層を実施例10と同様にして形成し、蛍光増白剤層付きカバーフィルムを作製した。

#### 【0098】実施例17

実施例16と同様に蛍光増白剤層付きのカバーフィルムを作製し、さらにその透明フィルム層上に、接着剤層を実施例11と形成し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

#### 【0099】評価

実施例の各カバーフィルムを接着させる画像として、次の画像サンプル3、画像サンプル4を用意した。

【0100】画像サンプル3：プリンターとしてHP社製DESKJET 1200Cを用いて1200C用専用印画紙にイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン

(C)の各単色のカラーパターンを印画したもの。

【0101】画像サンプル4：プリンターとしてHP社製DESKJET 505Jを用いて505J用専用印画紙にイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C)の各単色のカラーパターンを印画したもの。

【0102】そして、これら画像サンプル3又は4の印画面と上記実施例10～17のカバーフィルムの透明フィルム層又は接着剤層とが合うように両者を重ね合わせ、加熱圧着ラミネート装置 ((株) インターコスモス製) でローラー温度140℃、ローラー通過速度500 mm/分で熱圧着処理した。室温まで放置放冷した後、実施例10～12、16～17のカバーフィルムについては、基材のポリエステルフィルムを剥離除去した。

【0103】このようにして印画面に透明フィルム層を接着させた画像サンプル3又は4について、前述と同様に光退色試験を行い、照射後の濃度残存率を求めた。ただしこの場合、照射エネルギーは30000 kJ/m<sup>2</sup>とした。

【0104】また、画像サンプル3に透明フィルムを接着させたものについて、画像白色度確認試験を前述と同様に行い、4段階に評価した。

【0105】これらの結果を表2に示す。

#### 【0106】比較例8

画像サンプル3又は画像サンプル4の表面に透明フィルムを設けることなく同様の光退色試験を行った。これらの結果を表2に示す。

#### 【0107】比較例9

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例10を繰り返し、カバーフィルムを作製した。

【0108】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3、画像サンプル4に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0109】比較例10

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例11を繰り返し、接着剤層付きのカバーフィルムを作製した。

【0110】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3、画像サンプル4に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0111】比較例11

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例13を繰り返し、基材と透明フィルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。

【0112】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3、画像サンプル4に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0113】比較例12

透明フィルム層を形成する分散液に無機フィラーを含有させない以外は実施例14を繰り返し、基材と透明フィ

ルム層とが一体型のカバーフィルムを作製した。このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3、画像サンプル4に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0114】比較例13

メチルエチルケトン80gに塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（デンカビニル#1000D、電気化学工業

（株）製）20gを溶解し、さらにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（シーソーブ704、シプロ化成（株）製）0.2gを加えて溶解した。得られた溶液を、乾燥厚10μmとなるように、剥離処理された厚さ125μmのポリエステルフィルムにパーコーターを用いて塗布し、乾燥して紫外線吸収剤含有透明フィルム層を形成し、カバーフィルムを作製した。

【0115】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0116】比較例14

実施例16と同様にして剥離処理されたポリエステルフィルム上に蛍光増白剤層を形成し、その上に比較例13と同様に、紫外線吸収剤含有透明フィルム層を形成し、

カバーフィルムを作製した。

【0117】このカバーフィルムを上記と同様に画像サンプル3に接着させ、光退色試験及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0118】実施例18

エチルアルコール100gにポリビニルブチラール樹脂5gを溶解させ、無機フィラー（セリガードS-2018、日本無機化学工業（株）製）1gを加え、2週間ロールミルにて分散処理を行って無機フィラーの粒径を1μm以下にし、これをインクジェット用コート液とした。このコート液をHP社製のプリンターDESKJET 1200Cのインクカートリッジに詰め、前記画像サンプル3及び画像サンプル4の印画面にそれぞれベタ印画を行い、透明フィルムを形成した。

【0119】この透明フィルムを形成した印画面に対し、前述と同様に光退色試験（照射エネルギー30000kJ/m<sup>2</sup>の）及び画像白色度確認試験を行った。この結果を表2に示す。

#### 【0120】

【表2】

実施例	基材	蛍光	透明	接着	画像サンプル3			画像サンプル4			画像 白色度
		増白剤	フィルム層		濃度残存率(%)			濃度残存率(%)			
		含有層	フィル		剤層	Y	M	C	Y	M	
10	剥離	—	(*1)	—	85.4	74.2	30.8	88.0	44.4	25.1	○
11	剥離	—	(*1)	CE	85.6	74.5	31.8	88.5	44.6	26.0	○
12	剥離	—	(*2)	—	93.2	81.1	42.0	96.1	50.5	32.8	△
13	接着	—	(*1)	—	86.0	74.6	32.1	88.8	45.1	26.5	○
14	接着	—	(*1)	CE	86.3	75.0	32.3	89.1	45.4	26.8	○
15	接着	—	(*2)	—	94.3	84.1	44.4	97.0	51.3	35.4	△
16	剥離	有	(*1)	—	85.7	74.5	31.5				◎
17	剥離	有	(*1)	CE	85.9	75.1	32.1				◎
18	—	—	(*2)	—	83.2	69.3	26.2	87.5	38.3	19.0	○
比較例											
8	—	—	—	—	74.6	57.2	12.0	77.0	24.3	6.5	—
9	剥離	—	—	—	74.7	57.5	12.2	77.6	25.0	6.9	○
10	剥離	—	—	CE	74.7	57.6	12.4	77.9	25.3	7.1	○
11	接着	—	—	—	75.0	59.2	12.9	78.3	25.6	7.4	○
12	接着	—	—	CE	75.0	60.0	13.1	78.5	25.7	7.8	○
13	剥離	—	(*3)	—	90.0	80.4	36.0				×
14	剥離	有	(*3)	—	91.2	81.3	36.6				△

（表注）

(\*1)： 無機フィラー：セリガードT-2018、日本無機化学工業（株）製

(\*2)： 無機フィラー：セリガードS-2018、日本無機化学工業（株）製

(\*3)： 紫外線吸収剤：シーソーブ704、シプロ化成（株）製

CE： エチルセルロース樹脂

表2の結果からも、本発明の実施例によれば、画像の光退色性を大きく抑制でき、かつ画像の白色度も大きく向

上するか又は損なわれないことがわかる。またこの場合も、無機フィラーを比較的多く含有させた実施例 12、15では画像の白色度が影響を受けていることから、透明フィルム層中、無機フィラーは熱可塑性樹脂の20重量%以下とすることが好ましいことがわかる。

【0121】これに対して、比較例で紫外線吸収剤を含有させない場合（比較例8～12）には、白色度は損なわれないが光退色が著るしく大きく、比較例で紫外線吸収剤を含有させた場合（比較例13、14）では、光退色は抑制されるが、白色度が損なわれることがわかる。

【0122】

【発明の効果】本発明によれば、熱転写記録方式やインクジェット記録方式等により形成した画像の保存性、特に耐光退色性を、画像品位を損なうことなく大きく向上させることが可能となり、画像の白色度も損なわれない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図2】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図3】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図1】



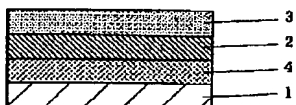
【図2】



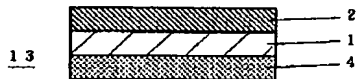
【図3】



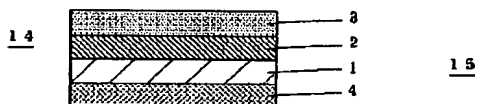
【図4】



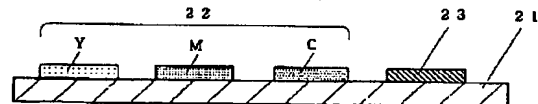
【図5】



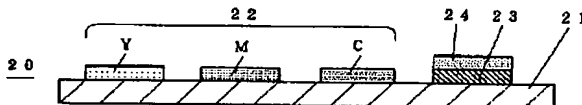
【図6】



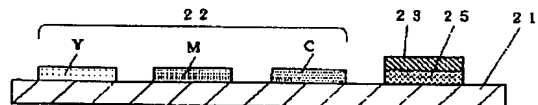
【図7】



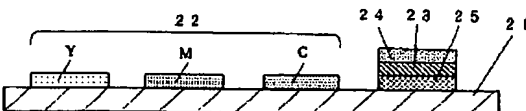
【図8】



【図9】



【図10】



【図4】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図5】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図6】本発明のカバーフィルムの断面図である。

【図7】本発明のインクリボンの断面図である。

【図8】本発明のインクリボンの断面図である。

【図9】本発明のインクリボンの断面図である。

【図10】本発明のインクリボンの断面図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 透明フィルム層
- 3 接着剤層
- 4 蛍光増白剤含有層
- 10～15 カバーフィルム
- 20 インクリボン
- 21 基材
- 22 インク層
- 23 熱転写性透明フィルム層
- 24 接着剤層
- 25 蛍光増白剤含有層

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 29/00	H
5/40		7416-2H	B 4 1 M 5/26	B